

(19)Japanese Patent Office (JP)

(12)PATENT LAID-OPEN GAZETTE(A)

(11)Patent Application Laid-Open No.

1997-231987

(43) Date Laid-Open: September 5,1997

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	ID Code	Patent Office Control No.	FI	Where art indicated
H01M 8/02			H01M 8/02	S
				R

Request for examination: Not made

No. of claim: 8 OL (6 pages in total)

(21) Application No.: 1996-31102

(22) Date of Application:

February 20, 1996

(71) Applicant: 000220262

Tokyo Gas Co., Ltd.

5-20 Kaigan 1-chome,

Minato-ku, Tokyo-to

(72) Inventor: Yoshio Matsuzaki

3-28-70-901, Minamisenju

Arakawa-ku, Tokyo-to

(72) Inventor: Shu Hagiwara

1-10-3, Akabane-minami,

Kita-ku, Tokyo-to

(74) Agent: Hiroo Suzuki

Patent Attorney

(54) [Title of invention] Seal structure for a solid electrolyte type fuel cell and manufacturing method of the same

(57) [Abstract]

[Problem]

To provide a seal structure that can prevent cross-leak between a fuel gas and an oxidizing agent gas by reducing clearances among ceramics that constitute a material for a planar solid electrolyte type fuel cell as much as possible or completely.

[Means for solving the problem]

In a planar solid electrolyte type fuel cell structured such that planar unitary cells and separators are laminated on each other alternately, metallic meshes are disposed between fuel electrodes and the separators at the fuel gas flow passage side and a seal agent or a gasket is disposed between a solid electrolyte layer and the separator to form a cell stack, a lid member is arranged to come into contact with or join to a wing portion of the separator, and the wing portion and lid member cooperatively supply and discharge the oxidizing agent gas or fuel gas to and from the electric power generation portion and serve to prevent leakage of the oxidizing agent gas and fuel gas. Accordingly, it is possible to prevent cross leaking of the oxidizing agent gas and fuel gas in a gas exit portion toward a cell and a gas entry portion from a cell in a manifold, to enhance a utilization rate of a fuel cell, and to restrain deterioration of fuel cell characteristic due to concentration polarization.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-231987

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 8/02

技術表示箇所

S

R

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-31102

(22)出願日 平成8年(1996)2月20日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 松崎 良雄

東京都荒川区南千住3-28-70-901

(72)発明者 荻原 崇

東京都北区赤羽南1-10-3

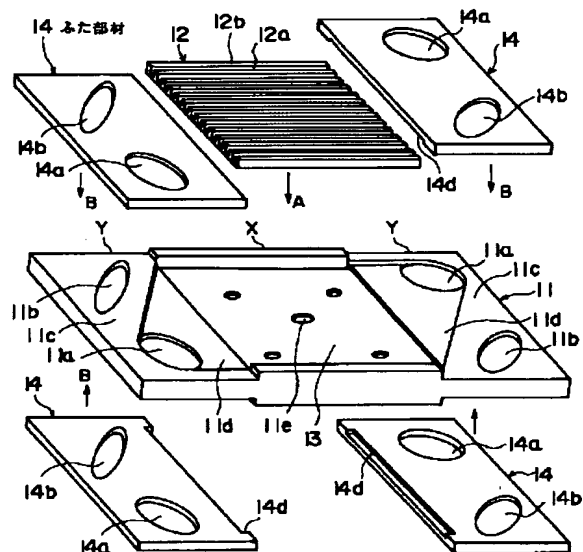
(74)代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池のシール構造およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 平板型固体電解質燃料電池の構成材料であるセラミックス間の隙間をできるだけ減少するか、または、隙間をまったく無くすることにより燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスリークを防止するすることができるシール構造を提供すること。

【解決手段】 平板状単電池とセパレータとを交互に積層し、燃料極とセパレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、固体電解質層とセパレータとの間にそれぞれシール剤またはガスケットを介在してスタックに積層してなる平板型固体電解質燃料電池において、セパレータの袖部分にふた部材を接触または接合して配置し、袖部分とふた部材とが共同して前記発電部分に対し酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するとともに該両ガスの漏失を防止するように構成した。よって、マニホールドの電池へのガス導出部位、および電池からのガス導入部位において、酸化剤ガスと燃料ガスのクロスリークを防止し、燃料電池の利用率を向上させ、濃度分極による電池特性の低下を抑制することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板状固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる平板状単電池と、隣接する単電池同士を電氣的に直列に接続しかつ各単電池に酸化剤ガスと燃料ガスを分配するセパレータとを交互に積層し、前記燃料極と前記セパレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、前記単電池の固体電解質層とセパレータとの間にそれぞれシール剤またはガスケットを介在してスタックに積層してなる平板型固体電解質燃料電池のシール構造において、前記セパレータが前記空気極または燃料極に対面してそれぞれ酸化剤ガスまたは燃料ガスを分配するための複数列のガス流通溝および突起を交互に刻設された発電部分と、前記発電部分の両側に接続された袖部分と、前記袖部分に重ねて配置されたふた部材とを具備し、前記袖部分とふた部材とが共同して前記発電部分に対し酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するとともに該両ガスの漏失を防止することを特徴とする固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項2】 前記ふた部材の前記セパレータ袖部分との接触面が平滑に研磨仕上げされていることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項3】 前記ふた部材と前記セパレータ袖部分とが無機ガラス系材料で接合されていることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項4】 前記ふた部材と前記セパレータ袖部分とが表皮層のみ酸化された金属箔または金属板により接合されていることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項5】 前記金属箔または金属板がアルミニウムであることを特徴とする請求項4に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項6】 前記金属箔または金属板がAl-Mg合金であることを特徴とする請求項4に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造。

【請求項7】 前記ふた部材と前記セパレータ袖部分との間に接触状態に金属箔または金属板を挿入したものを、該金属箔または金属板の表皮層のみ酸化が進行するような条件で700℃以上の温度に加熱し接合されたことを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造の製造方法。

【請求項8】 前記セラミックスの接合面にあらかじめAlを蒸着またはスパッタすることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池のシール構造の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質型燃料電池のシール構造およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、例えば空気と水素をそれぞれ、酸化剤ガスおよび燃料ガスとして、燃料が本来持っている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池が、省資源、環境保護の観点から注目されており、特に平板型固体電解質燃料電池は発電効率がよく、廃熱を有効に利用できるなど多くの利点を有するため研究、開発が進んでいる。

【0003】 平板型固体電解質燃料電池に燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するため、そのセパレータおよび固体電解質層にそれぞれのガスの給排気孔を設け、この孔から各単電池の各電極面に各ガスを給排気するようにしたものを内部マニホールド形式と称している。内部マニホールド形式の平板型固体電解質燃料電池は、イトリヤなどをドーブしたジルコニア焼結体(YSZ)からなる平板状固体電解質層の両面に、それぞれ(La, Sr)MnO<sub>3</sub>の空気極と、Ni/YSZサーメットの燃料極とを配置してなる平板状単電池と、隣接する単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料ガスと酸化剤ガスとを分配するセパレータとを交互に積層し、燃料極とセパレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、単電池の固体電解質層とセパレータの間にそれぞれシール剤またはスペーサやガスケットを介在し、荷重を掛けてスタックに積層したものであり、各単電池の各電極面にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを接触させることにより起電力を発生する。

【0004】 セパレータは燃料極と空気極とにそれぞれ供給される燃料ガスと酸化剤ガスとを分離してそれらのクロスリークを防止する作用と、単電池同士を電氣的に直列に接続する作用とを有するものである。スタックの内部で漏洩した燃料ガスと酸化剤ガスが混合すると、燃料利用率が低下して燃料電池の効率が低下するのは勿論、両ガスの混合により燃焼して局所的な温度上昇を生じ、熱応力分布が不均一となり、クラックや歪みを生じ、スタックの寿命を短縮させる。現在使用されている代表的なセパレータはストロンチウムをドーブしたランタンクロマイトのような導電性酸化物板のセラミックスである。このように、現在は固体電解質型燃料電池の構成材料の殆どすべてに多種類のセラミックス材料が使用されており、特に、シール性と機械的強度はこれらの材料に要求される重要な性質である。

【0005】 図3は従来の内部マニホールド方式の平板型固体電解質燃料電池に使用されているセパレータの斜視図である。

【0006】 図3のセパレータは本体部11と導電性酸化物製の集電部12からなる複合セパレータである。本体部11の表面に凹んだポケット部13が形成され、ここに集電部12が図の矢印に示すように嵌め込まれる。集電部12の表面に酸化剤ガス例えば空気を均等に分配するため複数列のガス流通溝12aおよび突起12bを交互に備えている。セパレータ本体部11は矩形状をな

し、4隅にガスの給排気孔1a、1bが開けられ、対角線方向のガス給排気孔1a、1aが空気用となり、もう一方の対角線方向のガス給排気孔1b、1bが燃料ガス用となる。図示されていないが、本体部11の裏面に燃料ガス流通溝および突起が同じように刻設されている。図3の表面において、空気は左側ガス給排気孔1aからセバレータ本体部11の左側のへこみ1d、集電部12のガス流通溝12a、反対側(右側)のへこみ1dを流れて右側の給排気孔1aに流入する。同じように図3の裏面において、燃料ガスは別の対角線方向のガス給排気孔1b、1bの間を流れ、その途中で本体部11の裏面の燃料ガス流通溝を通過する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】図3に示すようなセバレータを使用した固体電解質型燃料電池において、燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスリークが最も生じ易い場所、すなわちシール性の悪い場所は、燃料ガスと酸化剤ガスとが最も接近して流れているセバレータの表面1cのA領域(図3)およびこれに対応するセバレータ本体部11の裏面の領域における構成材料間の隙間である。このシール性を良くするためにシール剤やガスケットが使用されているが、これらは完全でなく、さらにシール性を向上するためには電池の組み立て時にスタックに掛ける荷重を大にして隙間をできるだけ小さくするか、または皆無にする必要がある。しかし、これには限度が存在する。

【0008】本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、平板型固体電解質燃料電池の構成材料であるセラミックス間の隙間をできるだけ減少するか、または、隙間をまったく無くすることにより燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスリークを防止することができるシール構造を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】固体電解質型燃料電池は作動温度が約1000℃度と高く、その構成材料が室温からこの高温まで、高強度および良好なシール性を連続的に保持するためには、構成材料であるセラミックス材料を互いに強固に、さらにシール性が良好となるように接合する技術の開発が望まれてきたが、各種のセラミックス材料を単に強固に接合することは簡単容易であったが、接合部のシール性が良くなるように接合することは困難であった。これを解決するため、発明者はセラミックスの接合について色々実験を繰り返した結果、セラミックスとの間に金属箔(または金属板)を接触状態に挿入したものを、該金属箔の表皮層、すなわちセラミックスと該金属箔との界面のみ酸化が進行するような条件で700℃以上の温度に加熱溶融すると、金属箔の表皮層、すなわちセラミックスとの界面のみ酸化され、金属箔の中間部分は元の金属箔の材質をそのまま残して接合されるので、セラミックス材料同士を強固に接合でき、

かつ中間部分は元の金属箔の材質がそのまま残り、この部分が延性・展性を有するので、被接合体のセラミックスとセラミックスとの間に生じる応力を緩和することが可能となり、シール性の極めて優れた接合が可能となり、固体電解質型燃料電池の構成部材に最適のセラミックス接合体が得られることが判明した。よって、発明者はこの「セラミックスの接合方法および接合体」の技術の特願平8-10284として特許出願した。

【0010】本発明はこの特願平8-10284の技術も利用するものである。

【0011】上記目的を達成するため、本発明の固体電解質型燃料電池のシール構造は、平板状固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる平板状単電池と、隣接する単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に酸化剤ガスと燃料ガスを分配するセバレータとを交互に積層し、前記燃料極と前記セバレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、前記単電池の固体電解質層とセバレータとの間にそれぞれシール剤またはガスケットを介在してスタックに積層してなる平板型固体電解質燃料電池のシール構造において、前記セバレータが前記空気極または燃料極に対面してそれぞれ酸化剤ガスまたは燃料ガスを分配するための複数列のガス流通溝および突起を交互に刻設された発電部分と、前記発電部分の両側に接続された袖部分と、前記袖部分に重ねて配置されたふた部材とを具備し、前記袖部分とふた部材とが共同して前記発電部分に対し酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するとともに該両ガスの漏失を防止することを特徴とする。

【0012】また、本発明はふた部材のセバレータ袖部分との接触面が平滑に研磨仕上げされていること、ふた部材とセバレータ袖部分とが無機ガラス系材料で接合されていること、ふた部材とセバレータ袖部分とが表皮層のみ酸化された金属箔または金属板により接合されていること、金属箔または金属板がアルミニウムまたはAl-Mg基合金であることを特徴とする。

【0013】また、本発明の固体電解質型燃料電池のシール構造の製造方法は、ふた部材とセバレータ袖部分との間に接触状態に金属箔または金属板を挿入したものを、金属箔または金属板の表皮層のみ酸化が進行するような条件で700℃以上の温度に加熱し接合されたことを特徴とし、またセラミックスの接合面にあらかじめAlを蒸着またはスパッタすることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】図1は本発明によるシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池のセバレータの斜視図である。

【0015】平板型固体電解質燃料電池は平板状固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる平板状単電池と、隣接する単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に酸化剤ガスと燃料ガスを分配す

10

20

30

40

50

るセバレータとを交互に積層し、前記燃料極と前記セバレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、前記単電池の固体電解質層とセバレータとの間にそれぞれシール剤またはガスケットを介在してスタックに構成されたものである。

【0016】図1のセバレータは大別して、本体部11、集電部12およびふた部材14からなる複合セバレータである。本体部11は矩形形状をなし、その中央部は発電部分Xとなり、その表面に凹んだポケット部13が形成され、ここに集電部12が図の矢印Aに示すように嵌め込まれる。集電部12の表面に酸化剤ガス例えば空気を均等に分配するため複数列のガス流通溝12aおよび突起12bが交互に刻設されている。図示されていないが、本体部11の裏面に燃料ガス流通溝および突起が同じように刻設されている。

【0017】この発電部分Xの両側に袖部分Yが接続され、この袖部分Yは発電部分Xに酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するものである。すなわち、4隅にガスの給排気孔11a、11bが開けられ、対角線方向のガス給排気孔11a、11aが空気用となり、もう一方の対角線方向のガス給排気孔11b、11bが燃料ガス用となる。袖部分Yに重ねてふた部材14が接触配置され、袖部分Yとふた部材14とが共同して空気極または燃料極に酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するとともに、ふた部材14を袖部分Yに重ねることにより両ガスのクロスリークを防止することができる。このふた部材14は本発明の要部である。図1に示すように、ふた部材14はそれぞれ袖部分Yの表面11cおよび裏面に、2個ずつ合計4個が、矢印B（図1）で示すように重ねて配置されている。ふた部材14はこれが袖部分Yの表面11cまたは裏面（図示せず）に接触し且つ集電部12に当接する側面に切欠溝14dを備えている。また、ふた部材14には袖部分Yのガス給排気孔11a、11bに対応して、同じ大きさ同じ配置のガス給排気孔11a、11bが開けられている。

【0018】酸化剤ガスまたは燃料ガスのスタック内の流れは次のようである。例えば、酸化剤ガスはスタック内を下から上に流れるとすれば、（図1において左側下のふた部材14の）左側ガス給排気孔14aから左側袖部分Yの給排気孔11aを通して上昇し、左側袖部分Yのへこみ11dに流入し、（図1において左側上の）ふた部材14の切欠溝14dを通り、集電部12のガス流通溝12aを流れて、（図1において右側上の）ふた部材14の切欠溝14dを通り、反対側（右側）袖部分Yのへこみ11dに入り、右側の給排気孔11aおよび（図1において右側上のふた部材14の）給排気孔14aへ流出する。燃料ガスのスタック内の流れは、ガス給排気孔14b、11b、燃料極に対面するセバレータのガス流通溝などを流れる。

【0019】セバレータの材質として、セラミックのア

ルミナやAl-Mgスピネルが使用され、また、耐熱金属のFe-Ni-Cr基合金やNi-Cr基合金が使用され、さらにこれらの耐熱金属の表面をAl合金化処理したものや表面をセラミックコーティングしたものが使用されている。

【0020】ふた部材とセバレータの袖部分とは単に接触させ、スタックに掛かる荷重により対面押圧状態にする場合がある。この場合、ふた部材とセバレータ袖部分との接触面をできるだけ平滑に研磨仕上げることによりシール性が向上する。

【0021】また、ふた部材とセバレータの袖部分とを接合する場合がある。この場合の接合方法には次のような方法がある。

（1）ふた部材とセバレータ袖部分とが無機ガラス系材料で接合されている。

（2）ふた部材とセバレータ袖部分とが表皮層のみ酸化された金属箔または金属板により接合されている。

（3）金属箔または金属板がアルミニウムである。

（4）金属箔または金属板がAl-Mg基合金である。

（5）ふた部材とセバレータ袖部分との間に接触状態に金属箔または金属板を挿入したものを、該金属箔または金属板の表皮層のみ酸化が進行するような条件で700℃以上の温度に加熱し接合する。

（6）（5）の接合方法において、セラミックスの接合面にあらかじめAlを蒸着またはスパッタしておく。

【0022】上記（2）～（6）の場合は前述した本発明者の特願平8-10284の技術が利用される。

【0023】

【実施例】本発明によるシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池を次の方法で製作した。

【0024】60mm角、厚さ0.1mmの3Y-YSZの片面に燃料極としてNi-YSZを30μm、反対側の面に空気極として(La, Sr)MnO<sub>3</sub>を100μmそれぞれ塗布し、それぞれ1450℃、1150℃で焼成したものを単電池として用いた。その有効電極面積は25cm<sup>2</sup>であった。

【0025】アルミナ製セバレータの袖部4か所にそれぞれアルミナ製ふた部材を接合した。

【0026】ふた部材の接合方法は次のようである。

（1）セバレータの袖部とふた部材との間に厚さ0.1mmのアルミニウム箔を挿入する。

（2）N<sub>2</sub>-3%H<sub>2</sub>の雰囲気中で1000℃、3時間保持し、接合する。

（3）燃料極側のセバレータとふた部材に段差がなくなるように研削およびラッピングを行う。

（4）空気極側においては(La, Sr)CrO<sub>3</sub>、セバレータとふた部材が平らになるように研削およびラッピングを行う。

【0027】以上のようにして製作した単電池とセバレータを用いて1000℃において0.3A/cm<sup>2</sup> 負荷

し発電試験を行った。酸化剤ガスとして空気を用い利用率は30%とした。燃料ガスとして水素を用い利用率を変化させた時の単セルスタック（燃料極／電解質／空気極／ランタニウムクロマイト間）の電位を測定した。なお、燃料利用率は装置の都合上40%までとした。

【0028】図2は本発明のシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池と従来のシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池との発電試験の結果を比較する図である。

【0029】図2において、横軸に燃料利用率（単位：%）をとり、縦軸に電圧（単位：V）をとる。グラフの中の点線で示す曲線は本発明のシール構造を有するセパレータを使用した場合すなわちふた部材を有するセパレータの場合、実線で示す曲線はふた部材を有しない従来のセパレータを使用した場合である。

【0030】図2からふた部材を有するセパレータを用いると利用率が著しく向上し、発電性能の良いことを証明している。その理由は酸化剤ガスおよび燃料ガスの電池への導入部におけるクロスリークが、ふた部材をつけることにより抑制されたためである。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は平板型固体電解質燃料電池のセパレータの袖部分にふた部材を接触または接合して配置し、袖部分とふた部材とが共同して前記発電部分に対し酸化剤ガスまたは燃料ガスを供給・排出するとともに該両ガスの漏失を防止するように構成したので、つぎのような極めて優れた効果が得られる。

（1）マニホルドの電池へのガス導出部位、および電池からのガス導入部位において、酸化剤ガスと燃料ガスのクロスリークを防止することができる。

（2）クロスリークを防止することができるので、燃料電池の利用率を向上することができる。

\*

\*（3）濃度分極による電池特性の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池のセパレータの斜視図である。

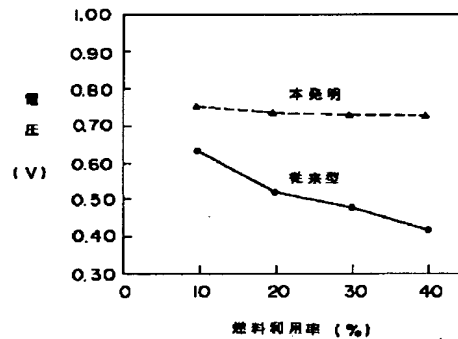
【図2】本発明のシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池と従来のシール構造を有する平板型固体電解質燃料電池との発電試験の結果を比較する図である。

【図3】従来の内部マニホルド方式の平板型固体電解質燃料電池に使用されているセパレータの斜視図である。

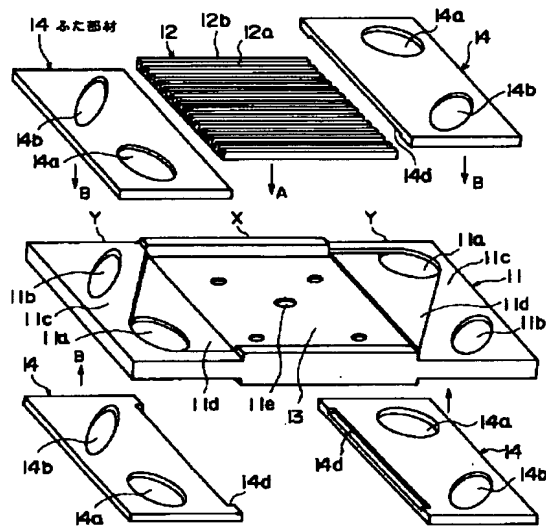
【符号の説明】

- 1 a ガス給排気孔
- 1 b ガス給排気孔
- 1 c 表面
- 1 d へこみ
- 9 導電孔
- 11 本体部
- 11 a ガス給排気孔
- 11 b ガス給排気孔
- 11 c 表面
- 11 d へこみ
- 11 e 導電孔
- 12 集電部
- 12 a ガス流通溝
- 12 b 突起
- 13 ポケット
- 14 ふた部材
- 14 a ガス給排気孔
- 14 b ガス給排気孔
- 14 d 切欠溝
- X 発電部
- Y 袖部

【図2】



【図1】



【図3】

